



# DIŐ-HAVA KİRLİLİĞİ KONTROLÜNDE PASİF ÖRNEKLEME



Toghrul ALMAMMADOV<sup>1</sup>,  
Gürdal TUNCEL<sup>2</sup>, Semra G. TUNCEL<sup>3\*</sup>

<sup>1-3</sup>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, 06531, Ankara,  
TÜRKİYE

<sup>1</sup>[toghrul.almammadov@metu.edu.tr](mailto:toghrul.almammadov@metu.edu.tr)

<sup>2</sup>[gtuncel@metu.edu.tr](mailto:gtuncel@metu.edu.tr)

<sup>3</sup>[semratun@metu.edu.tr](mailto:semratun@metu.edu.tr)

# AMAÇ

Bu çalışmada iki metod kullanılarak Orta Doğu Teknik Üniversitenin (ODTÜ) farklı noktalarından, uçucu organik bileşiklerinin konsantrasyonu ölçülecektir: a) laboratuvarında hazırlanan örnekleme, and b) doğrudan termal yayılım. Daha sonra bu iki metot arasında karşılaştırma yapılacaktır

# UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER

Uçucu organik bileşikler (VOC) önemli hava kirleticilerinden olup bazıları bir takım toksik etkilere sahiptirler. VOC'ler çeşitli kaynaklardan atmosfere yayılırlar. Bunlar arasında motorlu taşıtlar, kimyasal üreten fabrikalar, rafineriler, ticari ürünler ve son olarakta doğal kaynaklardan olan ağaçlar sayılabilir. Şehir ortamında, bu kaynaklardan en önemlisi olan motorlu taşıtlar, bir çok çalışmada araştırma konusu olmuştur. Etkileri araştırılmış ve çözümler bulmaya çalışılmıştır



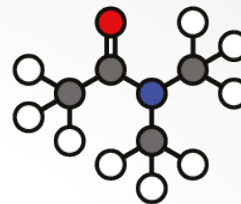
dimethylsulfoxide, DMSO



*N,N*-dimethylformamide, DMF



acetonitrile



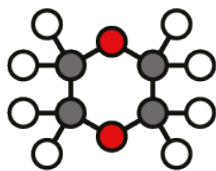
*N,N*-dimethylacetamide, DMA



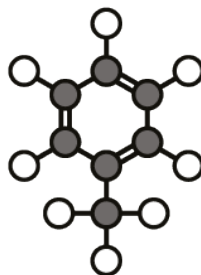
acetone



tetrahydrofuran, THF



dioxane



toluene



*N*-methyl-2-pyrrolidone, NMP



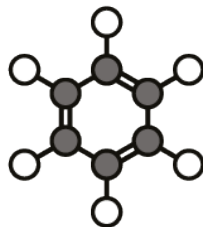
diethylether



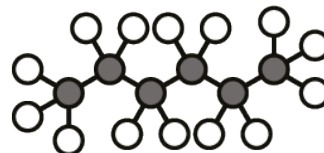
methanol



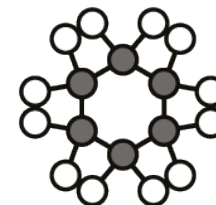
ethanol



benzene



hexane



cyclohexane



pyridine



acetic acid



dichloromethane, DCM



chloroform



carbon tetrachloride



isopropanol



water, H<sub>2</sub>O

# BTEX

Bu çalışmada başlıca BTEX olarak anılan benzene, toluene, ethylbenzene, xylene analizi yapılmıştır. Bu bileşikler petrol kaynaklıdır. Yanıcı olup , sinir sistemi üzerinde ağır tahribatlara sebebiyet verirler. Genellikle renksiz olurlar, tatlı kokan sıvılardır ve kolaylıkla buharlaşırlar. Organik çözücülerle iyi karıştıkları halde suda çözünmezler. Kısa süreli maruz kalmalarda herhangi bir sağlık sorunu yaratmamakla birlikte uzun süre maruz kalındığında çeşitli sağlık sorunları oluşturmaktadır.

# KAYNAKLARI

Farklı organik bileşikler farklı kaynaklardan gelip farklı reaktiflikleri olduğundan, birbirlerine oranları kullanılarak kaynak tahminleri yapılmaktadır. Örneğin toluene/ benzene oranı kullanılarak kaynağın trafik olup olmadığını anlamak mümkündür. Benzene taşıt egzozlarında bulunmaktadır, fakat toluene farklı kaynaklardan atmosfere salınmaktadır. Yani düşük T/B oranı ( $<2.0$ ) kaynağın motorlu taşıtlar olduğunu işaret etmektedir. Öte yandan T/B  $>2$  ise kaynağın trafik olmayıp, çözücülerin buharlaşması olduğunu göstermektedir (Dumanoğlu ve arkadaşları, 2014).

# ÖLÇÜM - GC-MS

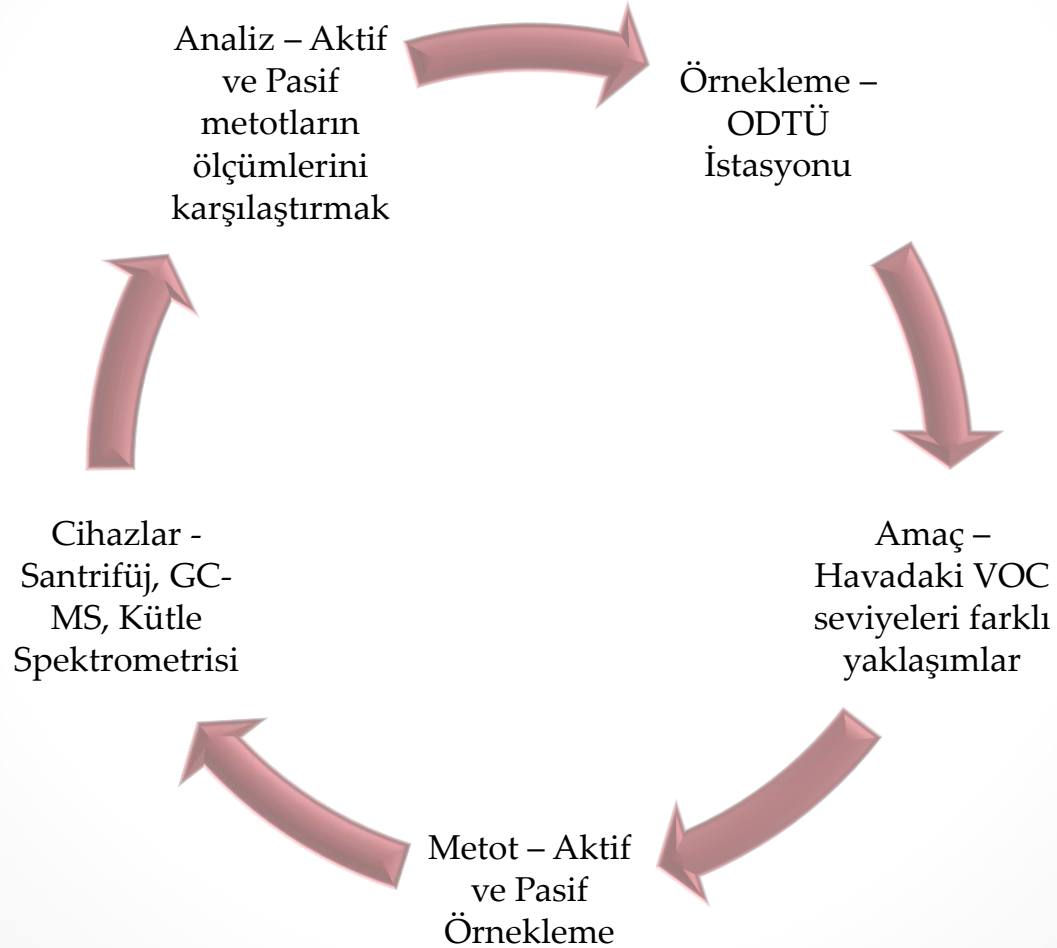
Analizler Hewlett-Packard 6890 gaz kromatografisi ve 5973 kütle spektrometresi ile yapılmıştır. Gaz olarak yüksek saflıkta He kullanılmıştır. Kolon olarak HP-5 MS (30 m uzunluk x 0.25mm iç çap x 0.25 um film kalınlığı) kullanılmıştır. Tüm çözücüler yüksek saflıkta olup Merck markadır. Standartlar +4 te buzdolabında saklanmıştır. Hamilton marka şırınga ve 1.5 ml cam şişe kullanılmıştır. Ultrasonik banyo Branson markadır. Santrifuj cihazı NF 200 dür. Kullanılan standart SP-133931510-BZ VOC standart (Chem service) tir. Örnekler tenax tüplerine toplanmış ve tüpler aktif karbonla doldurulmuştur.

# THERMAL DESORBER





# YÖNTEM



# DENEY - AKTİF ÖRNEKLEME

Havadaki VOC konsantrasyonunu ölçmek için otomatik ve manüel olarak iki seçenek bulunmaktadır. Otomatik ölçümler



çümler pahalı teknik ve cihaz kullanımı talep etmektedir.

Manüel ölçüm örneklerin toplanması için kartuş veya konteyner (teneke kutusu) gerektirir. Resimdeki tüp aktif örneklemede kullanılacak TENAX 60/80 (60 – 80 ağ gözü) tüpüdür ve emici madde olarak 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide içermektedir.

# DENEY - PASİF ÖRNEKLEME

1. Özel TENAX tüpleri hazırlandı. Aktif karbonla dolduruldu.
2. Örneklemelerde 10 gün bekletildi.
3. Tüplerdeki aktif karbonlar bir adet cam deney tüpüne boşaltılıp üzerine
4. 1 ml CS<sub>2</sub> eklendi. 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda ekstrakt edildi.
5. Yüksek devirde santrifüjlendi (10 dakika). Bir vialle direkt olarak döküldü.
6. Daha sonra GC-MS ile analiz edildi.

# METU Chemistry Department Winter, 2012



# Gerı Kazanım Deneyı

VOC	Area1 (units)	Area2 (units)	Area3 (units)	Mean (units)	Stdev (units)	% RSD	% Recovery
toluene	1467391	2092859	1564389	1708213	336625	19.7	129
m-xylene	700118	1109427	712299	840615	232878	27.7	118
p-xylene	2035861	2498171	2005703	2179912	276033	12.7	120
o-xylene	1071701	1203567	934912	1070060	134335	12.6	107
benzene	851997	1016200	766759	878319	126787	14.4	96.2

# Thermal desorption - GC-MS analizi

Konsantrasyon ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

	<b>Benzene</b>	<b>Toluene</b>	<b>Ethylbenzene</b>	<b>m,p-xylene</b>	<b>o-xylene</b>
<b>1</b>	<b>1.44</b>	<b>2.15</b>	<b>0.183</b>	<b>0.284</b>	<b>0.162</b>
<b>2</b>	<b>0.876</b>	<b>4.30</b>	<b>0.154</b>	<b>0.185</b>	<b>0.201</b>
<b>3</b>	<b>0.925</b>	<b>2.13</b>	<b>0.195</b>	<b>0.306</b>	<b>0.226</b>
<b>4</b>	<b>0.926</b>	<b>1.99</b>	<b>0.153</b>	<b>0.283</b>	<b>0.234</b>
<b>5</b>	<b>0.535</b>	<b>3.83</b>	<b>0.158</b>	<b>0.242</b>	<b>0.249</b>
<b>6</b>	<b>0.629</b>	<b>1.62</b>	<b>0.122</b>	<b>0.169</b>	<b>0.174</b>
<b>7</b>	<b>0.942</b>	<b>2.12</b>	<b>1.64</b>	<b>0.285</b>	<b>0.261</b>
<b>8</b>	<b>0.691</b>	<b>1.96</b>	<b>0.156</b>	<b>0.279</b>	<b>0.184</b>
<b>9</b>	<b>0.735</b>	<b>2.07</b>	<b>0.191</b>	<b>0.330</b>	<b>0.199</b>
<b>10</b>	<b>1.82</b>	<b>5.24</b>	<b>0.178</b>	<b>0.312</b>	<b>0.529</b>
<b>Averaj</b>	<b>0.951</b>	<b>2.74</b>	<b>0.313</b>	<b>0.268</b>	<b>0.242</b>
<b>Std Sapma:</b>	<b>0.372</b>	<b>1.17</b>	<b>0.423</b>	<b>0.0506</b>	<b>0.100</b>

# GC-MS ile direk sıvı enjeksiyonu analizi

**Konsantrasyon ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )**

	<b>Benzene</b>	<b>Toluene</b>	<b>Ethylbenzene</b>	<b>m,p-xylene</b>	<b>o-xylene</b>
<b>1</b>	N. D.	N. D.	N. D.	0.321	N. D.
<b>2</b>	N. D.	1.82	0.357	0.365	N. D.
<b>3</b>	0.483	N. D.	0.265	0.282	0.483
<b>4</b>	0.498	1.80	0.518	0.305	0.498
<b>5</b>	0.349	1.77	0.171	0.431	0.349
<b>6</b>	0.126	N. D.	N. D.	0.140	0.126
<b>Averaj</b>	0.364	1.80	0.328	0.307	0.364

Std Sapma:

0.149

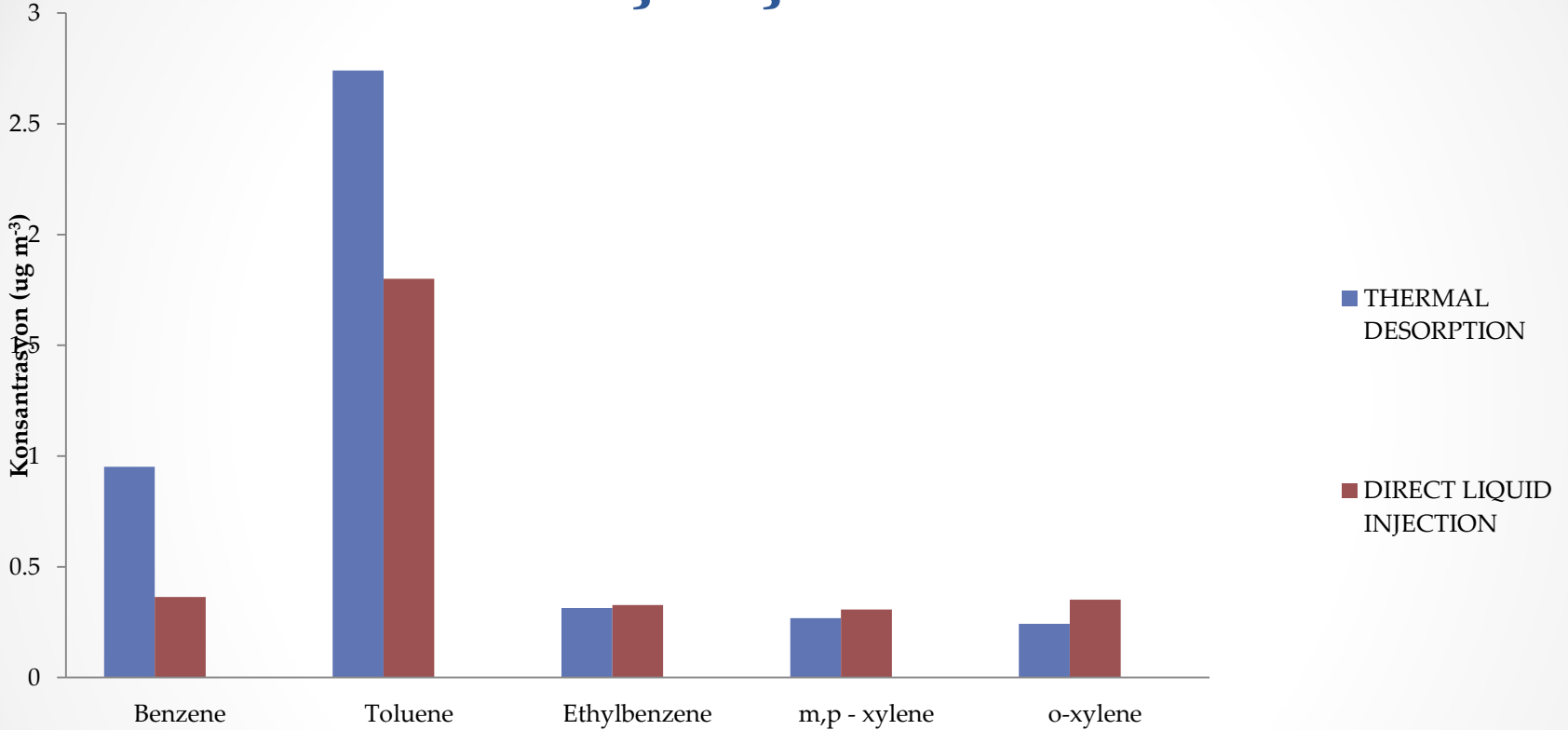
0.019

0.128

0.088

0.165

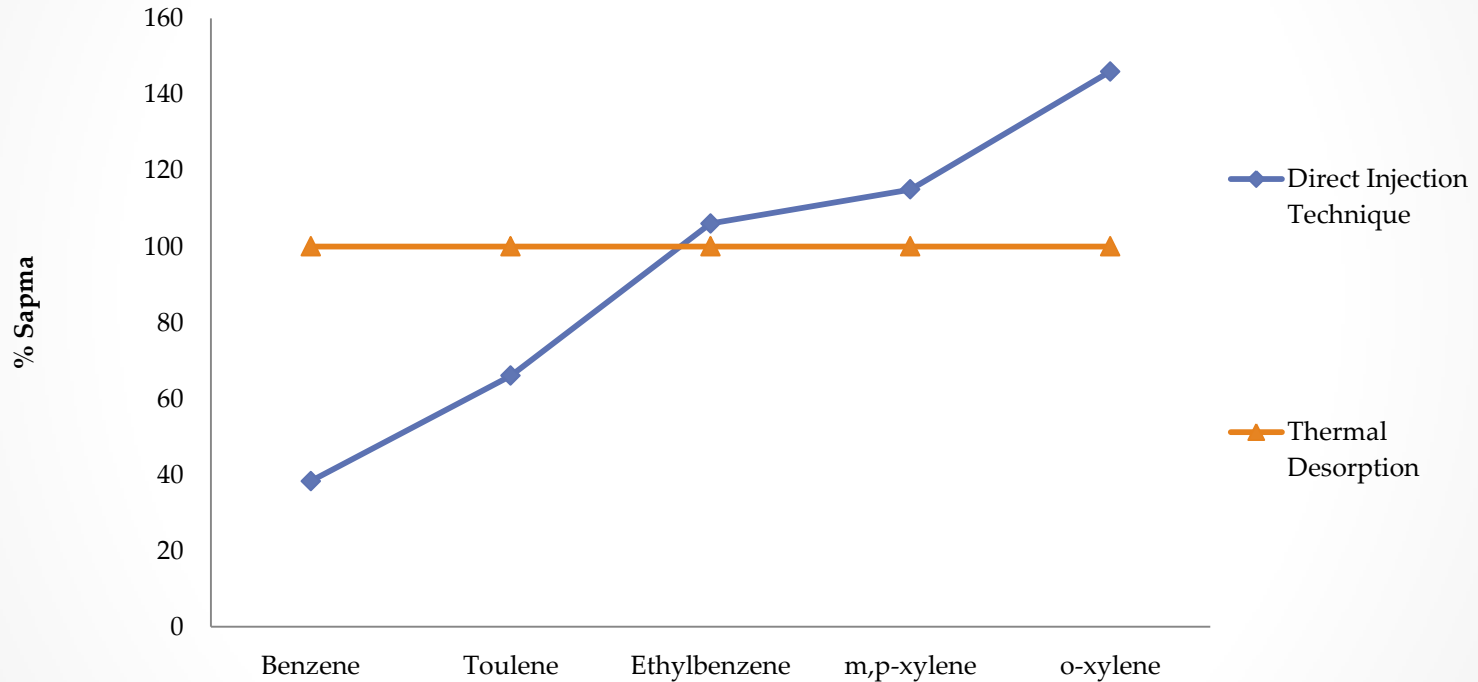
# Farklı örnek analiz tekniklerinin karşılaştırılması



Grafik'ten anlaşılacağı gibi benzene ve toluene haricinde değerler birbirine oldukça yakındır. Buda direk enjeksiyon metodunun da iyi bir alternative olduğuna işaret etmektedir.



# Direk enjeksiyon ile thermal desorption tekniklerinin yüzde sapması



**Thermal desorption metodu bilinen eski ve sağlam bir metod olması sebebiyle doğru olarak kabul edilmiştir. BTEX ler için yeni bir metod olan direk enjeksiyon metodunun ise sapması verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi sapma  $\pm 40$  tır.**

# SONUÇ

Hava örneklerindeki BTEX analizi için tenax tüple aktif karbon üzerine toplanan örnekler 2 ayrı metodla (1. Thermal desorption, 2. Direk enjeksiyon) GC-MS'e verilerek ve analiz edilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarından anlaşılmıştır ki iki metod arasında çok büyük bir fark gözükmemektedir. İki ayrı ölçüm sonuçları da birbirine yakındır. En yakın sonuç ethyl benzene için bulunmuştur. Konsantrasyon thermal desorption ile 0.328, direk enjeksiyon ile 0.313  $\mu\text{g m}^{-3}$  olarak bulunmuştur.

# LİTERATÜR ile KARŞILAŞTIRMA

Compound	Ottawa, Canada <sup>a</sup>	Hong- Kong <sup>b</sup> , China	Cluj- Napoca <sup>c</sup> , Romania	İzmir <sup>d</sup> , Turkey	Ankara <sup>e</sup> , Turkey	This study- TD*	This study- DI*
Benzene	2.61	26.7	10.6	2.71	2.18	0.951	0.364
Toluene	7.22	77.2	36.1	7.7	7.89	2.74	1.8
Ethylbenzene	1.33	3.1	10.1	0.6	0.85	0.313	0.328
m/p-xylene	3.16	12.1	15.7	2.82	2.21	0.268	0.307
o-xylene	1.42	4.6	31	0.72	0.41	0.242	0.364

<sup>a</sup>Kuntasal, 2005

<sup>c</sup>Nicoara et al., 2009

<sup>e</sup>Yurdakul, 2012

<sup>b</sup>Chan et al., 2002

<sup>d</sup>Dumanoglu et al., 2014

\* This Study, 2015

# SAĞLIK LİMITLERİ

## Konsantrasyon ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )

Compounds	CASRN <sup>1</sup>	QPHR <sup>2</sup>	ADWG <sup>3</sup>	WHO <sup>4</sup>	US NPDWS <sup>5</sup>	ANZECC <sup>6</sup>
Benzene	71	1	1	10	5	600
Toluene	108	800	800	700	1000	180
Ethylbenzene	100	300	300	300	700	50
Xylenes	1330	600	600	500	10000	200

<sup>1</sup>Chemical Abstract Services Registry Number; <sup>2</sup>Queensland PublicHealth Regulation (QPHR 2005); <sup>3</sup>Australian Drinking Water Guidelines (NHMRC 2004); <sup>4</sup>World Health Organisation (WHO2008); <sup>5</sup>United States National Primary Drinking Water Standards (USEPA 2003); <sup>6</sup>Australian and New Zealand Environment Conservation Council Environmental Protection Guidelines (ANZECC2000).

# GELECEK PLANLAR

Gelecek alışmalarda sağlık riski karşılaştırması yapılacaktır. Ayrıca hava rneklerinde BTEX analizi iin farklı blgelerde dşnlmektedir. rneęin atmosferinin gelişen endstri ve sayıları hızla artan fabrikalarla kirletildiği dşnlen İzmit–Dilovasi, İstanbul ve Bolu dşnlen blgeler arasındadır.

# KAYNAKÇA

1. Barletta. B.. Meinardi. S.. Rowland. S.. Chan. C.. Wang. X.. Zou. S.. ... Blake. D. (2005. June 22). *Volatile organic compounds in 43 Chinese cities*. Retrieved October 14. 2014. from <http://www.chem.uci.edu/rowlandblake/publications/barlettavolatile.pdf>
2. Belalcazar. L.. Fuhrer. O.. Dung Ho. M.. & Clappier. A. (n.d.). *Online roadside measurements of VOCs and other pollutants in Ho Chi Minh City. Vietnam*. Retrieved October 14. 2014. from <http://dev.synspec.nl/docs/references/reference-19-Belalcazar-ROADSIDE-VOCs-IN-HCMC-MARCH-10-2008.pdf>
3. Buczynska. A..Krata. A.. Stranger M.. Godoi A. . Kontozova V..Bencs L.. Naveau I.. Roekens E.. Grieken R. (2008. September 15). *Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic*.
4. Chan. C.. Chan. L.. Wang. X.. Liu. Y.. & Lee. S. (2002. January 4). *Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong*. Retrieved from <http://sklog.cn/article/B02/B02004.pdf>
5. Dumanoglu. Y.. Kara. M.. Altiok. H.. Odabasi. M.. & Elbir. T. (2014. August 21). *Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region*.
6. Freudenrich. Ph.D.. Craig. "How Ozone Pollution Works" 30 May 2001. Retrieved November 03. 2014 .from <http://science.howstuffworks.com/environmental/green-science/ozone-pollution.htm>
7. Ho. K.. Ho. S.. Lee. S.. Louie. P.. Cao. J.. & Deng. W. (2013. January 1). *Volatile Organic Compounds in Roadside Environment of Hong Kong*. Retrieved October 14. 2014. from [http://aaqr.org/VOL13\\_No4\\_August2013/15\\_AAQR-12-10-OA-0278\\_1331-1347.pdf](http://aaqr.org/VOL13_No4_August2013/15_AAQR-12-10-OA-0278_1331-1347.pdf)
8. Kuntasal. O.. Karman. D.. &Tuncel. G .*ComparasionOf Volatile Organic Compounds In a Regulated And a Nonregulated City Atmosphere*. Retrieved October 14. 2014. from [http://www.umad.de/infos/cleanair13/pdf/full\\_276.pdf](http://www.umad.de/infos/cleanair13/pdf/full_276.pdf)
9. Nicoara. S.. Tonidandel. L.. Traldi. P.. Watson. J.. Morgan. G.. & Popa. O. (2009. November 2). *Determining the Levels of Volatile Organic Pollutants in Urban Air Using a Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method*.
10. Yurdakul. S.. Civan. M.. & Tuncel. G. (2012. September). *Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere. Turkey: Sources and variability*. Retrieved November 12. 2014.

# TEŐEKKÜRLER

Semra G. Tuncel, Tansel Topal, Gürdal  
Tuncel ve Ezgi Linda Sert...